

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168230

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L	1/00	C 0 8 L 1/00
A 6 1 F	13/46	B 3 2 B 5/16
	13/15	27/00 K
B 3 2 B	5/16	A 4 1 B 13/02 D
	27/00	A 6 1 F 13/18 3 0 7 B
審査請求 有 請求項の数21 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

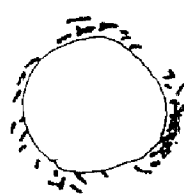
(21) 出願番号	特願平8-333520	(71) 出願人	592034744 株式会社日本吸収体技術研究所 東京都中央区日本橋浜町 2 丁目26番 5 号
(22) 出願日	平成 8 年(1996)12月13日	(72) 発明者	鈴木 磨 神奈川県鎌倉市植木19- 2 アルス鎌倉 4 -301
		(72) 発明者	松本 良一 東京都国立市北 3 丁目39-22
		(74) 代理人	弁理士 山下 穰平

(54) 【発明の名称】 複合体組成物およびその製造方法

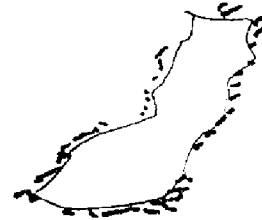
(57) 【要約】

【課題】 水膨潤性もしくは吸水性を有する固状体は、とくに湿潤条件では取扱い性が悪い。またパルプと、いわゆる高分子吸収体 (SAP) との組合せからなる吸収体においては、SAPの比率が高くなるほど、水の吸収の際に、SAPの特性に基づくゲルブロッキング現象が起り、吸水能力が十分に発揮されず、さらに素材のコスト、および設備投資額等の面でも問題が多い。

【解決手段】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリルにより、水膨潤性固状体または高分子吸収体を被覆し、もしくは互いに結合させて、複合体組成物およびこの複合体組成物を用いたシート状複合体を構成する。。



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル、および水膨潤性固状体を主成分とし、前記水膨潤性固状体の表面の少なくとも一部が前記マイクロフィブリルにより被覆されていることを特徴とする複合体組成物。

【請求項2】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル、および水膨潤性固状体粒子を主成分とし、前記水膨潤性固状体粒子が相互に前記マイクロフィブリルにより結合されていることを特徴とする複合体組成物。

【請求項3】 前記水膨潤性固状体が高分子吸収体である請求項1または2に記載の複合体組成物。

【請求項4】 前記マイクロフィブリルが、木材パルプを磨砕および高度叩解して得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項5】 前記マイクロフィブリルが、微生物の代謝によって得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項6】 前記マイクロフィブリルが、ジアセチルセルローズをマイクロフィブリル化することによって得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項7】 前記高分子吸収体に対する前記マイクロフィブリルの割合が、重量比で0.5～20/100である請求項3～6のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項8】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル、および高分子吸収体粒子を主成分とし、前記高分子吸収体粒子が相互に、前記マイクロフィブリルにより結合された構造を有している複合体組成物と、この複合体組成物を支持するシート状支持体とを備えていることを特徴とする高吸水性シート材料。

【請求項9】 前記シート状支持体上に前記複合体組成物が所定のパターンにしたがって部分的に接合されている請求項8に記載の高吸水性シート材料。

【請求項10】 前記シート状支持体が、見掛け比重0.2以下の多孔質不織布である請求項8または9に記載の高吸水性シート材料。

【請求項11】 前記シート状支持体が親水性の不織布である請求項8または9に記載の高吸水性シート材料。

【請求項12】 前記複合体組成物の少なくとも一部が、前記不織布にその厚さ方向の一部で絡合し、これにより前記不織布のみの層と、前記複合体組成物と前記不織布とが絡合して共存する層とが形成されている請求項10または11に記載の高吸水性シート材料。

【請求項13】 前記不織布と対向して、前記複合体組成物に接するように別のシート材料が接合されている請求項10～12のいずれか1項に記載の高吸水性シート材料。

【請求項14】 吸収体として、請求項3～13のいずれか1項に記載された高吸水性シート材料を備えている吸収体製品。

【請求項15】 水膨潤性固状体の膨潤を抑制し、かつセルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリルを水和分散できる、水相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒からなる分散媒体中に、前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリルを前記混合溶媒から分離し、ついで脱溶媒したのち乾燥させることを特徴とする複合体組成物の製造方法。

【請求項16】 前記水膨潤性固状体が高分子吸収体である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記有機溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、およびアセトンからなる群から選択される請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】 前記分散媒体の有機溶媒/水の比が、90/10～40/60の範囲である請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記分散媒体中における前記マイクロフィブリルの分散濃度が0.1～5重量%、前記高分子吸収体の分散濃度が5～50重量%である請求項16～18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】 前記分散液をシート状支持体上に塗布し、ついで脱溶媒したのち乾燥させ、これにより前記シート状支持体上に高分子吸収体とマイクロフィブリルとの高吸水性複合体を形成させる請求項16～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】 前記シート状支持体が、親水性の多孔性不織布である請求項16～20のいずれか1項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水膨潤性を有する固状体、とくに粉末状からペレット状に至る種々のサイズおよび形態の粒子の保存性や取扱い性を向上させた、新たな形態の複合体組成物に関する。さらに本発明は、この複合体組成物からなる、あるいはこれを使用して構成された、従来の吸収体とはまったく形態を異にする新規な高吸水性複合体組成物、ならびにこの高吸水性複合体組成物を主たる吸収体とする高吸水性複合体に関する。この高吸水性複合体は、通常の高吸水体と同様に、幼児用および成人用オムツ、女性用生理用品、あるいはメディカル用の血液吸収体等の吸収体製品に広く用いることができ、いわゆる高吸水性高分子を利用した、パルプレスの薄型複合体として有用である。また本発明は、このような複合体組成物を製造する方法にも関する。

## 【0002】

【従来の技術】吸収体製品に用いられている水分や体液を吸収する吸収体主成分としては、従来よりフラッフ状木材パルプと、いわゆる高分子吸収体（以下「SAP」と略称する）との組合せから成り立っている。しかし近年、物流の効率化、小売店頭での棚効率の向上のため、さらには省資源化のために、従来の比較的嵩張る吸収体製品に対して、薄物化、コンパクト化への社会的要請が大となっている。

【0003】コンパクト化、薄物化の手段としては、SAPとパルプの組合せにおいては、パルプに対して2～10倍ほど高い吸水能力を持つSAPの比率を上げ、パルプの比率を下げれば、薄く、コンパクトになり、究極的にはSAP100%の構造をとれば、最大限に薄層、コンパクト化を追求できるはずである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが一方、SAPの比率が高くなるほど、水の吸収の際に、SAPの特性に基づくいわゆる「ゲルブロッキング現象」が起り、吸収体製品が計算通りの効率では機能しなくなるため、現状ではSAP/パルプ＝1/1前後の構成が限界とされており、SAP/パルプ＝3以上、あるいは、さらにSAP比率を上げてSAP100%に近いパルプレスの構造をとることは、極めて難しい技術課題となっている。ここで、「パルプレス」という用語は、この分野で一般的に適用されている概念にしたがって、SAPに対するパルプの比が1前後よりも小さいものを総称するものとして使用される。

【0005】勿論、パルプレス構造に関しては、従来から種々の挑戦がなされている。たとえば、直接紡糸やアクリル酸系繊維の部分加水分解等により、繊維状、ウェブ状のSAPシートをつくる方法、あるいはアクリル等のモノマーをウェブに含浸させて、それを紫外線あるいはエレクトロンビーム等で重合させて、ウェブ状の吸水性ポリマーをつくる、あるいはセルロース等の不織布をカルボキシメチル化したのち更に部分架橋してシート状の吸水性ポリマーをつくる、等の様々な試みがなされている。

【0006】しかし、素材のコストの問題、および多大な設備投資額等により、工業的、経済的に成功した例は報告されていない。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】このようなSAPを主成分として、その2次構造化を果たすためには、第一には水分に安定であると同時に、SAPの吸収性を阻害しないような結合剤の存在が必要であり、第二には物理的サポートや、拡散の媒体になるような基材の存在が必要であり、第三にはその基材上に結合剤とSAPをどのように分布させるかが重要になる。

【0008】本発明者は、これらの結合剤、基材、そし

てその分布状態の最適化を試み、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】本発明によればセルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリル、および水膨潤性固状体を主成分とし、前記水膨潤性固状体が相互に、前記マイクロフィブリルの絡合構造による結合および水素結合により拘束された構造を有していることを特徴とする複合体組成物が提供される。

【0010】この複合体組成物は、単独で種々の形態、たとえば粉末状、粒子状、ペレット状、シート状もしくは任意の形状の三次元構造物等の形態に成形することが可能であるが、不織布のような任意のシート状支持体をベースとしてその上にシート状に成形することもできる。

【0011】本発明は、さらに上記の複合体組成物を製造する方法を提供する。この方法は、水膨潤性固状体の膨潤を抑制し、かつセルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するマイクロフィブリルを水和分散できる、水相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒からなる分散媒体中に、前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から前記水膨潤性固状体および前記マイクロフィブリルを前記混合溶媒から分離し、ついで脱溶媒したのち乾燥させることからなる。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の複合体組成物は、基本的には、水膨潤性を有する固状体と、これを被覆するマイクロフィブリルとの複合体である。水膨潤性を有する固状体としては、種々の多糖類、凝集剤、あるいは高分子吸収体（SAP）等がある。中でもSAPは、そのきわめて大きい吸水性から、取扱いや保存が容易でないが、本発明にしたがってマイクロフィブリルで被覆することにより、このような問題が解消される。またSAP粒子を相互にマイクロフィブリルで結合した構造は、マイクロフィブリルが各SAP粒子を所定の位置に拘束するとともに、その周囲に適当な空間を確保するため、きわめて厚さの薄いシート状の吸収体を構成する。

【0013】以下に、水膨潤性固状体としてSAPを例にとって本発明の複合体組成物を説明する。

【0014】SAPと略称される高分子吸収体は、一般にはカルギキメチルセルローズ、ポリアクリル酸及びその塩類、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド等の水膨潤性ポリマーを部分架橋したもの、あるいはイソブチレンとマレイン酸との共重合体等である。また生物分解性のあるポリアスパラギン酸のアミノ酸架橋物、あるいはAlcaligenes Latusからの培養生成物である微生物起源高吸水性ポリマー等も含まれる。SAP製品としては、粒子状、顆粒状、フィルム状、そして不織布状のさまざまな形態を持ったものが開発されているが、これらは全て本発明で使用可能であ

り、中でも本発明で望ましいものは、分散媒体中で均一に分散可能な粒状、顆粒状、フレーク状、ペレット状のもので、ここではこれらを総称して粒子状と称することにする。

【0015】また本発明において、SAP粒子を所定の位置に拘束するネットワーク構造は、いわゆるマイクロフィブリルによって構成される。このマイクロフィブリルは、一般的には平均直径が $2.0\mu\text{m}\sim 0.01\mu\text{m}$ 、平均で $0.1\mu\text{m}$ もしくはそれ以下の極めて細い繊維状物で、SAPが水を吸収したときにその膨潤によって直ちに構造が崩壊するのを防止することができる耐水性をもち、しかも水の浸透性、SAPの膨潤性を阻害しないような性質を持つ。ここで特記すべきことは、マイクロフィブリルは、ソルベーション（束縛水）として水と結合する、極めて強固な水和性を有するという点で、この水和性により、含水媒体中に分散されると水和して、大きな粘性を示し、安定に分散状態を保持する性質を示す。なお、本発明において、「マイクロフィブリル」という用語は、強い水和性を示す繊維状物を総称するものとして使用され、場合によっては平均直径が $2.0\mu\text{m}$ を超えるものも使用可能であり、また、いわゆるフィブリルとマイクロフィブリルとの混合体であってもよい。

【0016】図1は、分散液中のマイクロフィブリル（S-MFC）の濃度と、その粘度との関係を示す一例である。図1から、低濃度でも高い粘度特性をもっていることがわかる。またこのマイクロフィブリルの分散液は構造粘性を示し、シェアをかけることによって流動配向を示し、粘度が下がるが、シェアを下げるとともに復元する。従って、このマイクロフィブリルの分散媒体中に粒子状SAPを添加分散すると、低シェアの分散状態では、マイクロフィブリルのネットワーク構造の中にSAP粒子が安定に取り込まれて、高濃度のSAPを安定に分散することができる。またポンプ等で搬送する場合には、粘度が下がって輸送しやすくなり、シート成形後、分散媒体が除去され乾燥状態に至ると、マイクロフィブリル相互が自己接合してアラスター状になってSAP粒子を安定に結合、固定することができる。

【0017】したがって、このマイクロフィブリルの分散媒体中にSAPを分散すると、高濃度のSAPを安定に分散することができ、分散媒体が除去される過程では、強固に自己接合してアラスター状になってネットワーク構造を形成し、SAP粒子を包み込んで機械的に包囲すると同時に、マイクロフィブリル相互がイオ的な水素結合効果により結合し、SAP粒子を確実に保持する。

【0018】マイクロフィブリルは、セルローズあるいはセルローズ誘導体をマイクロフィブリル化処理することにより得られる。たとえば木材パルプを磨砕および高度叩解することにより、図2に示すような過程を経て得られる。このマイクロフィブリルは、MFC（マイクロフィブリレイテッドセルローズ）と呼ばれ、よりマイクロフィブリ

ル化の進んだものは、S-MFC（スーパーマイクロフィブリレイテッドセルローズ）と呼ばれる。

【0019】あるいはマイクロフィブリルは、微生物の代謝によって得ることもできる。一般的には、*Acetobacter Xylinum*等の、いわゆる酢酸菌を適当な炭素源を含む培地で攪拌培養して粗マイクロフィブリルを生成させ、ついで精製することにより得られる。このマイクロフィブリルは、BC（バクテリアルセルローズ）と呼ばれる。

【0020】また紡糸性を有するセルローズの銅アンモニア溶液、アミノキサイド溶液、セルローズザンテート水溶液、あるいはジアセチルセルローズのアセトン溶液等を剪断応力下で凝固させて得られる、いわゆるフィブリル状物をさらに離解して得られるマイクロフィブリル状の素材もまた使用することが可能である。

【0021】これらのマイクロフィブリルの詳細については、特公昭48-6641号公報、特公昭50-38720号公報等に記載され、また商品名「セルクリーム」（旭化成（株）製）、商品名「セリッシュ」（ダイセル化学工業（株）製）等として市販されているが、とくに本発明に適するものは、S-MFCおよびBCである。

【0022】つぎに、前述のようなマイクロフィブリルおよびSAPからなる高吸水性複合体組成物を製造する方法について説明する。

【0023】本発明においては、前述のような高吸水性複合体組成物の製造に当たり、マイクロフィブリルの分散媒体中でのSAPの分散挙動および脱溶媒後のマイクロフィブリルの挙動を巧みに利用している。すなわち本発明の高吸水性複合体組成物は、マイクロフィブリルが安定水和分散する、水相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒からなる分散媒体中に、前記高分子吸収体粒子および前記マイクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から前記高分子吸収体および前記マイクロフィブリルを前記混合溶媒から分離し、ついで脱溶媒したのち乾燥させることによって得ることができる。この結果として、SAPが90%以上含有するような典型的なパルプレスの高吸水性シート状複合体を得ることができるのである。

【0024】まず、マイクロフィブリルの分散液を調製するためには、比較的高濃度のマイクロフィブリルの水分散液を調製してこれを母液とする。この母液としては、高濃度になるほど製造装置はコンパクトになるが、一方、高粘度になるために取り扱いが難しくなるので、10%以下、好ましくは5%～1%の水分散液が用いられる。このマイクロフィブリルの母液を有機溶媒と水との混合溶媒に加えて、所定のマイクロフィブリル濃度とそれに伴う粘度を持ったマイクロフィブリル分散液を調製する。SAPの混合添加手段としては、上述のマイクロフィブリル分散液の中に粒状SAPを分散させる方法が一般的である。

【0025】本発明に使用される有機溶媒は、水と相溶性のあるものでSAPをあまり膨潤させないものであれ

ば原則使用可能で、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、グリセリン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ジメチルスルホキサイド等から選ばれる。

【0026】この有機溶媒と水とからなる混合溶媒にマイクロフィブリルおよびSAPを分散させることにより、マイクロフィブリルのネットワーク構造が形成されてSAP粒子を組み込み、安定分散状態を確保し、その後混合溶媒が除去されたときは、マイクロフィブリルの持つ物理的な絡合構造と、マイクロフィブリル同士の安定な水素結合の形成により、3次元的な構造が形成されるものと推定される。

【0027】有機溶媒と水との混合比は、マイクロフィブリルのネットワーク構造化を可能にし、かつSAPの吸水をできるだけ抑制する範囲に設定される。有機溶媒としてメチルアルコール、エチルアルコールおよびアセトンを用いた場合について、各有機溶媒の濃度とSAPの吸水率との関係を測定した結果を図3のグラフに示す。図3から、エチルアルコールおよびアセトンの場合には、その濃度が50%以下になるとSAPの吸水率が急激に増加していることが分かる。メチルアルコールの場合には、60%以下になるとSAP中の吸水率が急上昇するので、有機溶媒が多い方が扱いやすい。一方、マイクロフィブリルを水和させて、安定分散させるためには、混合溶媒中の水の含有量は多い方が有利である。したがって有機溶媒／水の混合比は、90／10～40／60の範囲が適当である。なおこの比率は、使用される有機溶媒と、用いるSAPの性質により多少変化する。

【0028】この混合溶媒中でのSAPとマイクロフィブリルとの共存分散状態における、SAPとマイクロフィブリルの各分散濃度と、SAPとマイクロフィブリルの濃度比についてより詳しく説明する。SAPの濃度は、系の搬送方法によっても異なるが、取り扱いの容易さから、60%以下、好ましくは50%～5%の範囲から選択される。マイクロフィブリル濃度は、SAPの結合力と分散安定性に影響される。良好な分散安定性を保つためには0.2%以上が必要であり、好ましくは0.3%～1.0%である。

【0029】このような濃度でマイクロフィブリルを含む混合溶媒は、前述のように良好な分散安定性を示し、長時間静置した後にも、相分離を起こし難い。実験の結果によれば、マイクロフィブリル濃度が高くなるにしたがって分散安定性が良好になり、0.3%では1時間経過するまで相分離は起こらず、0.5%では65時間後にも相分離は認められなかった。この良好な分散安定性は、塗布時の操作を容易にするばかりでなく、SAP粒子をマイクロフィブリルが万遍なく包囲して安定に分散できることを実証するものであり、この形状が、本発明

の複合体組成物の優れた吸水性の基幹をなすものであると推測される。

【0030】SAPに対するマイクロフィブリルの割合（MFC／SAP×100（%））は、その値が大きくなると強度が上がるが、紙状になって固くなってくるので、20%以下が望ましい。また0.3%以下では十分な結合力が得にくい。この結合力の評価は、表面強度の測定法に用いられるセロテープ法を援用して行うことができ、その結果からみるより好適な範囲は5%～0.5%である。

【0031】SAP、マイクロフィブリル共存分散系に対して、他の成分の添加の可否について説明する。本発明の主目的は、如何にSAPを高濃度の状態で取り扱うかにある。マイクロフィブリルとSAPの結合効率を考えると、SAPとマイクロフィブリルの2成分系で望ましいが、より系の粘度安定性をさらに高めるための増粘剤としてのCMC等の添加や、過乾燥による硬化を防ぐため可塑剤としてのポリエチレングリコールやグリセリンの添加も場合によっては必要になる。また上記分散系の中に木材パルプスラリーや合成繊維の分散スラリーを添加することも可能であるが、これらの添加は分散の安定性を阻害し、マイクロフィブリルのSAP粒子の結合効率も低下させることになるので、必要最小限度に留めるべきである。

【0032】つぎに混合溶媒中にマイクロフィブリルおよびSAPを分散させた分散液から複合体組成物を形成する方法について図面を参照して説明する。いわゆるスラリー状の上記分散液から複合体組成物を形成する方法としては、たとえば、図4の概念図に示すように、①スラリーから溶媒を分離して得られるブロック状物を乾燥後、粉碎して粒子状にすれば、SAPの粒子表面がマイクロフィブリルで被覆された、図5（a）に示すような球状の、あるいは図5（b）に示すようなフレーク状の粒状体が得られ、②スラリーをたとえばネットで作った型に注いで固液分離したのち乾燥すれば、用いた型に応じてペレット状、棒状、筒状、波板状等の3次元構造の形状賦形複合体が得られ、また③連続的に薄膜を形成し、乾燥すればシート状複合体が得られる。このようにして得られた複合体組成物は、水分含有によって可撓性を示すようになるため、シート状の複合体をたとえばエアレイド法によって繊維類とともにマット状に成形し、これに湿分を与えてプレス、乾燥することにより、シート状に再成形することも可能である。

【0033】以下、とくに汎用性の高い、分散液から直接シートに成形する方法について詳しく説明する。前述のようなマイクロフィブリルのネットワーク構造は、その内部にSAPを安定かつ強固に保持した状態を保ちながら、極めて薄い層に成形することを可能にする。すなわち、マイクロフィブリルおよびSAPを分散媒体に分散させた分散液を、適当な平面上に流延し、マイクロフィブリ

ルおよびSAPのみからなるシート状の高吸水性複合組成物を形成することができる。この形態の高吸水性複合組成物層10を図6(a)に示す。図6(a)において、符号11はマイクロフィブリル、12はSAP粒子をそれぞれ示す。なお実際には、70倍の顕微鏡写真からスケッチした図6(b)に示すように、各SAP粒子は、微細なマイクロフィブリルによって完全に包み込まれているとともに、隣接するSAP粒子との間でマイクロフィブリルで絡合された、マイクロフィブリルのネットワーク構造に取り込まれている。

【0034】あるいは、分散液を適当なシート状支持体上に流延した場合には、分散液の乾燥後に、シート状支持体と複合組成物層とからなる高吸水性複合シート材料が得られる。とくにシート状支持体として多孔質な不織布を使用した場合には、その多孔質度に応じて分散液の一部が不織布の繊維間の空間に入り込み、分散液の乾燥後に、図7(a)および顕微鏡写真からスケッチした図7(b)に示すように、不織布13と複合組成物層10とが両者の接合面で絡み合った構造の複合シートとなる。この不織布の好ましくは多孔質度は、見掛け比重で示すと $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $0.01\sim 0.1$ である。なお、この場合の不織布の構成素材としては、液の浸透性の問題から、コットン、レーヨン、木材パルプ等の親水性素材、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の合成繊維を親水性化処理した素材を用いることが望ましい。特にマイクロフィブリルがS-MFC、BCの場合には、物理的な交絡に加えて、水素結合性が極めて強いので、セルロース系の基材を用いると、乾燥時にはさらに強く安定結合する。また湿潤時には極めて良好な浸透性も示す。支持体となる不織布の形状としては、多孔質なカード乾式、スパンボンド等の不織布類に加えて、表面起毛不織布、ボンディングの弱いカードウェブ、あるいは開繊トウなどのシート状素材も使用可能である。

【0035】また図8に示すように、図7に示した構造において、不織布13と対向して、高吸水性複合組成物層10に接するように別のシート材料14を接合することもできる。この別のシート材料14として、液体不透過性のシート材料を使用すれば、図8の複合シートは、単独で、トップシート、吸収体およびバックシートからなる吸収体製品の機能を持たせることもできる。

【0036】さらに図7の構成において、シート状支持体の全表面にわたって高吸水性複合組成物層を設けることもできるが、所望のパターンで部分的に設けることもできる。たとえば図9に示すように、シート状支持体14の一方の表面のみに、所定の幅の帯状の形態で複数の複合組成物層10を所定間隔で設け、隣接する複合組成物層10の間で山折りと谷折りに折り畳んだ、断面ジグザグ状とすることができる。このような構成の複合シートは、平坦なものと比較して、単位面積当たり

存在する複合組成物層10の容積が大きくなるので、より大きい吸収能力を発揮する。あるいは図10に示すように、ジグザグ状の山を一方に大きく倒した場合には、単位面積当たり存在する複合組成物層10の容積をさらに大きくすることができる。また図11に示すように、平坦な中央部を挟んでその両側に、互いに反対方向に傾斜した山部を設けることもできる。

【0037】また、このようなジグザグ構造は、SAPが吸収体製品として使用される際に吸収による膨潤を容易に行わせるための、自由で十分なスペースを提供することにもなる。

【0038】図12は、本発明にしたがって構成された高吸水性複合シート材料の一例を示す部分斜視図である。この高吸水性複合シート材料は、弾性体からなるシート状支持体13の一方の表面に、所定の間隔で相互に平行に延びる帯状に、高吸水性複合組成物層10を配置し、その上に波形の液体透過性不織布14を配置して、この不織布14の各谷部において、不織布14とシート状支持体13とを結合部5において結合した構造を有し、したがって各高吸水性複合組成物層10は、シート状支持体13と不織布14との間に形成されたチャンネル16内に収容されている。

【0039】このような構成の高吸水性複合シート材料は、たとえば生理用ナプキンあるいはオムツのような吸収体製品において、高吸水性複合組成物層10の長さ方向と直行する方向に大きい伸縮性をもち、かつ優れた吸水性をもちシート材料として有利に使用することができる。この場合、不織布14が身体に接する側として使用され、液体は、まず不織布14により吸収、拡散され、ついで高吸水性複合組成物層10に吸収される。吸収量が増大するにしたがって高吸水性複合組成物層10の体積が膨張するが、これはシート状支持体13と不織布14との間に形成されたチャンネル16内に位置しているので、自由な膨張が許容される。

【0040】図13は、本発明の高吸水性複合シート材料の応用例を示す。図13において、符号21で示す液体不透過性シートは、液体不透過性で、適度な柔軟性を有するもので、この液体不透過性シート21に、高吸水性複合シート材料22が重ね合わされている。そしてこの両者は、所定の間隔で配置された互いに平行に線状もしくは帯状に延びる多数の結合部23において相互に結合されている。結合部23は、液体不透過性シート21と高吸水性複合シート材料22とを、所定の幅で通常的手段、たとえばヒートシール、高周波接合等で熱融着することにより形成されている。

【0041】互いに隣接する2つの結合部23、23間において、高吸水性複合シート材料22の長さは、液体不透過性シート21の長さよりも長く、したがって各結合部23、23間では、高吸水性複合シート材料22のたるみにより、液体不透過性シート21との間にチャン

ネル24が形成されている。

【0042】高吸水性複合シート材料22は、P、P、あるいはP、E、のようなポリオレフィン系のスパンボンドあるいは乾式不織布のようなシート状支持体13の一方の表面に、複合体組成物層10を支持させた、図7に示した構造のもので、この複合体組成物層10が液体不透過性シート21と対面する側に置かれている。

【0043】このような構成を有するシート状製品は、多量の液体を吸収した状態でも、安定してシート状の形態を維持する自己保形性にきわめて優れている。

【0044】つぎに、本発明の複合体組成物を製造するのに適した装置について図面を参照して説明する。

【0045】図14において、符号31はイオン交換水を貯留するタンク、32はマイクロフィブリル母液を貯留するタンク、33はアセトン貯留するタンク、34はSAPを貯留するタンクをそれぞれ示す。タンク32から取出されたマイクロフィブリル水分散母液は、攪拌器を備えた混合器35に導入され、タンク31から取出された水で混合器35内で希釈されたのち、ポンプの作用で、つぎの攪拌器を備えた混合器36に導入される。この混合器36には、タンク33から取出されたアセトンが導入されており、この混合物が、ポンプの作用で、つぎの攪拌器を備えた混合器37に導入される。混合器37には、タンク34から粒状SAPが導入されており、ここでマイクロフィブリル、有機溶媒、水およびSAPの混合分散液が形成される。

【0046】一方、不織布のような適当なシート状支持体13は、ロール38から巻き出されたのち、成形部40に導かれる。この成形部40は、ベルトコンベア41と、このベルトコンベアのベルト上に位置するノズル42を備え、このノズル42に、前記の混合器37から混合溶媒がポンプの作用で供給されるようになっている。シート状支持体13は、ベルトコンベア41に導かれて所定の速度で走行する間に、その表面上にノズル42からの混合分散液が塗布される。ノズル42としては、シート状支持体13上に設けられるべき複合体組成物層のパターンに応じて適当な形状のものが設けられる。

【0047】成形部40には、さらに1対のローラからなるロールプレス43が設けられており、混合溶媒が塗布されたシート状支持体13をプレスすることにより、混合溶媒に含有されている溶媒をスクイズし、分離された溶媒は、ポンプの作用で混合器36に戻される。

【0048】シート状支持体13は、成形部40を出たのち、次の乾燥部50に送られる。この乾燥部50には熱風が供給され、1対の多孔ロール51、52を備え、シート状支持体13およびこれに塗布された混合溶媒は、この多孔ロール51、21の周面に沿って搬送される間に乾燥される。

【0049】この乾燥部50を出たのち、1対のプレスロール61、62からなる圧縮部60で圧縮され、シー

ト状支持体13上に複合体組成物層が設けられた製品が得られる。

【0050】図15は、図14に示した工程に、アセチルセルローズからマイクロフィブリルを製造する工程を組み合わせたものである。この工程においては、タンク31aにアセテートドープ、タンク32aに凝固液、タンク33aにアセトンがそれぞれ収容され、タンク31a、32aから取出されたアセテートドープおよび凝固液が、アスピレータ式等の適当なフィブリル化装置39に送られ、ここでフィブリル化が行われる。フィブリルは、混合器35aで開繊され、より細かいマイクロフィブリル状となってスラリー化されたのち、混合器36aで、タンク33aからのアセトンと混合され、ついで次段のタンク（図示せず）でSAPと混合される。以下の工程は、図14に示した工程と同様である。

【0051】再び図14において、成形部40において、シート状支持体13に混合分散液を塗布する別の装置の例を図16に示す。図16において、符号44は、混合分散液を収容する上面解放の槽を示し、この槽44内に、周面の一部が混合分散液中に浸漬された状態で、水平な軸を中心として回転可能な浸漬ロール45が配置されている。また1対のロール46および47が、それぞれ浸漬ロール45と平行な軸を中心として回転可能に設けられている。一方のロール46は、浸漬ロール45の周面に圧接されているとともに、たとえば図17に示すように、多数のリング状の溝46aを周面に有しており、平坦な表面をもつ他方のロール47との間のニップに、混合分散液を塗布すべきシート状支持体13が通過するようになされている。

【0052】槽44内に収容されている混合分散液は、その中を移動する浸漬ロール45の周面に自身の粘性で付着し、ついで溝付きのロール46を介してシート状支持体13に転写される。したがってシート状支持体13の表面には、図18に示すように、相互に平行な多数の帯状に混合分散液層48が形成されることになる。なおロール46に形成される凹凸のパターンは任意に設定することができ、このパターンに対応したパターンでシート状支持体13に混合分散液を塗布することが可能である。

【0053】本発明で得られる高吸水性複合体組成物を組み入れた吸収体製品の特徴、性能についても要約説明しておく。本発明の高吸水性複合体組成物を吸収体製品に用いると、まず第一に、使用前でも使用時でも、非吸水状態では極めて薄くコンパクトな構造を持ち、SAP粒子が強固に固定、安定化されているため、たとえ折り曲げや伸縮が働いても、SAP粒子が移動することはなく、SAPの脱落、構造の破壊も起こりにくい。

【0054】第二に、吸水時にはSAPが90%以上のバルプレス構造にもかかわらず、マイクロフィブリルの親水性とその物性形態の故に、吸収速度が早くしかもプロ

ッキングを起こさないことである。

【0055】第三に、吸水後もフィブリルのネットワークによりゆるやかに膨潤ポリマーを把持し、脱落を防ぐことである。

【0056】第四に、使用後の廃棄時の特性である。本発明の吸収体は過剰の水に接した場合、静置状態では安定であるが、シュアをかけると直ちに離解する性質があるので、フラッシュブルな商品設計に適している。またセルローズマイクロフィブリルはセルラーゼ活性が極めて高く、土中埋没により短期間で構造がバラバラになる。もしSAPとして生分解のあるアミノ酸系吸水性ポリマー等を組合せれば、理想的な環境適応型の吸収体の設計が可能になる。

【0057】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示す。

【0058】（実施例1）

\*

実験No.	エチルアルコール／水	S-MFC濃度(%)	S-MFC/SAP×100(%)
No.1	70/30	0.2	1.0
No.2	"	0.5	2.5
No.3	"	1.0	5.0

#### マイクロフィブリル／SAP複合シート材料の形成

上記分散液を攪拌しつつ、グラスフィルターを用いて、アスピレーター減圧により脱溶媒したのち、PP不織布上に拡げて、50℃で減圧乾燥を行った。

【0062】乾燥後の複合体は大豆状の塊となった。こ※

#### \*マイクロフィブリル分散液の調製

S-MFC（特種製紙（株）製）のゲル状の3.0%水分散体を母液として、これにエチルアルコールとイオン交換水を加えて、エチルアルコール／水が70/30、S-MFC濃度がそれぞれ0.2%、0.5%、1%の3水準のマイクロフィブリル分散液を用意した。

#### 【0059】マイクロフィブリル／SAP共存分散液の調製

上記3水準のマイクロフィブリル分散液50ccに、SAP（三洋化成（株）製、商品名「IM-6700」）の60～100メッシュ区分け品を10g添加して、スラリー状のマイクロフィブリル／SAP分散液を調製した。

【0060】この分散液の内訳は下記の通りである。

【0061】

【表1】

※れをメッシュの細かい金巾に包んで木槌で叩いて粉碎し、メッシュ区分40～60の部分を区分して吸水性テストを行った。

【0063】

【表2】

実験No.	粉碎状態
No.1	比較的簡単に粉碎できた
No.2	固くなり、粉碎するのが困難であった
No.3	小石状となり、しかも粘りをもち、粉碎は困難を極めた

この高吸水性複合体組成物の粉体は、顕微鏡観察によると、その表面がマイクロフィブリルで覆われた、図5（a）および図5（b）のような構造を持っていた。

#### 【0064】吸水性の評価

上記のメッシュ分画されたSAPを用いて、吸水スピード、ゲルブロックの状態、吸水量、保水量を調べた。吸★

★水スピードは、20ccの初期吸収時間を測定し、また吸水量および保水量については、過剰の生理食塩水中で30分間吸収処理後の状態で、JIS K-7223に準じて測定した。得られた結果は下表のとおりであった。

【0065】

【表3】



	Blank	No. 1	No. 2	No. 3
生理食塩水吸収量 (g/g)	4.5	4.7	4.4	4.6
生理食塩水保水量 (g/g)	3.5	3.4	3.4	3.6
生理食塩水吸収速度 (秒)	15cc で 発生	5 秒	10 秒	30秒で一 部発生

上の結果からも明らかなように、S-MFCの添加によって、吸水性および保水性はほとんど変化しない。一方、実験No. 1からNo. 3とS-MFCの濃度が上がるにつれて、SAPの結合強度は増大するが、硬化するために取り扱いが難しくなり、また吸水スピードも低下するので、これらの性能が重要な用途においては、SAPに対するマイクロフィブリルの添加比率(%)は5%以下が好ましい。

#### 【0066】(実施例2)

マイクロフィブリル濃度と複合シート材料の特性

#### マイクロフィブリル分散液の調製

・バクテリアセルロース(BC)母液の調製

固形分濃度3.0%のBC(B. P. R. 社製)をイオン交換水にミキサーを用いて約2時間攪拌溶解して、固形分濃度1.2%の母液を調製する。

・BCのエチルアルコール/水混合溶媒分散液の調製 \*

\*所定量の母液をとり、それにエチルアルコール、イオン交換水を加えて、0.02%~0.80%のBC分散液を調製した。

#### 【0067】マイクロフィブリル/SAP共存分散液の調製

0.02%~0.8%のBC分散液50ccにSAP(三菱化学DIAWETUS-45)を5g添加してBC/SAP分散液を調製した。この分散液はBC濃度が低い場合にはSAPの沈殿を生ずるが、濃度が高くなると安定化する。系の条件を合わせるために攪拌子で攪拌しつつ、系の安定を維持した。

【0068】得られたBC/SAP共存分散液の内訳は下記の通りである。

#### 【0069】

【表4】

実験No.	アルコール/水	BC濃度 (%)	BC/SAP×100 (%)
No. 11	70/30	0.02	0.2
No. 12	"	0.05	0.5
No. 13	"	0.10	1.0
No. 14	"	0.20	2.0
No. 15	"	0.40	4.0
No. 16	"	0.80	8.0
Blank	"	0	0

#### マイクロフィブリル/SAP複合シート材料の形成

上記分散液を減圧装置に連結されたブッフナー漏斗(内径11cm)に濾紙、基材不織布(二村化学製TCF403、見掛け比重0.07g/cm<sup>3</sup>)を重ね、その基材不織布上に20ccの粘稠な分散液を素早く注ぎ、減圧により脱溶媒したのち、熱風乾燥させて複合シートとした。

#### 【0070】複合シート材料の性能比較

\*BCの濃度による複合シート材料の性能評価を、評価法によって示された方法に従って行った結果、下表のような結果が得られた。

【0071】これらの結果から、BCの添加量の上昇につれて表面強度が急激に増加することがわかった。しかしそれによってシートの剛軟度も大きくなる。従って用途に応じて添加量を適切に選択する必要がある。

#### 【0072】

【表5】

※

実験No.	11	12	13	14	15	16	Blank
BC/SAP比(%)	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	0
厚 さ (mm)	0.60	0.60	0.55	0.56	0.58	0.57	0.55
重 さ (g/m <sup>2</sup> )	126	131	128	126	135	130	135
付着SAP+BC (g/m <sup>2</sup> )	88	93	90	88	97	92	97
見掛比重 (g/cm <sup>3</sup> )	0.22	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.28
剛 軟 性 (mm)	85	78	68	40	25	15	85
セロテープによる 180° ヒーリングテスト	2級	3級	3級	4級	5級	5級	1級

以下に、上表の評価項目の評価方法を示す。

厚さ (mm) : 厚み計 (JIS) で測定

重さ (g) : 電子上皿天秤で110mmφの基材と共に測定し、付着させたSAP+BC (バインダー) 量は基材の重量を差し引いて算出し、 $\text{m}^2$  当りの量で表示した。

見掛け比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 厚さ及び基材と付着させた SAP+BC の重量から算出した。

剛柔性 (mm) : 110mm×20mmのサンプルを、図19、図20に示す方法で測

定した。サンプルSの一端をステンレス製のメジャーMの先端に直角に置き、自重で垂れ下った位置 ( $\alpha$  mm) のメジャーの目盛を読み取って剛柔性とした。

### SAPの結合安定性の評価（セロテープによる180°ピリングテスト）

サンプルに15 mm巾のニチバン製のセロテープをはり接着面を15 mm×10 mmとし、上から軽くフランネルで押さえて後、1 kg/cm<sup>2</sup>の荷重を10分間かける。除重後手でサンプルから180°ピリングの状態で見えセロテープをはがし、セロテープに付着しているSAPの付着状態をSAPの付着面積(%)を測定してMF

(マイクロファイバー)の結合安定度を評価した。判定の\*

- (1) ミクロフィブリル：S-MFC（特種製紙社製）  
 (2) SAP：1M-4000（ヘキストセラニーズ社製）  
 (3) 混合溶媒：アセトン／水系  
 (4) 塗工成分組成：
- | 成分    | 重量構成比 |
|-------|-------|
| S-MFC | 0.4   |
| SAP   | 30.0  |
| アセトン  | 48.8  |
| 水     | 20.8  |

- ### (5) シート状支持体

2層構成スルエアースーマルボンドウエブ40 g/m<sup>2</sup>、目掛比重0.06の不織布で下記の構成を持ったものを用いた。

【0074】

上層：レーヨン（4dx45mm(70%)）

\* 基準を図2.1に示す。

複合体の吸水量、保水量の評価

上記複合体について、充分量の生理食塩水に30分間浸漬後、JIS K-7223に準じて吸水量、保水量を測定し、その値をSAP含有量に換算したところ、下表のような結果が得られた。

【0073】

【表6】

実験No.	吸水量 (倍)	保水量 (倍)
使用SAP	45	37
No. 12	44	36
No. 13	46	38
No. 14	48	36

### (実施例5) 連続塗工実験

図16に示した塗布装置を備えた、図14に示す製造装置を用いて、高吸水性複合体組成物を製造した。使用材料は下記の通りである。

／PE/PET (2dx45mm(30%)) の混合ウエブ 約25g/m<sup>2</sup>

下層：PE/PET (2dx45mm) の単独ウエブ 約15g/m<sup>2</sup>

上記シート状支持体13を10m/minの速度で走行させながら、その上層表面上に上記(4)の成分の混合分散液を巾5mmの間隔をおきながら約10mm巾で連続塗工した。その後、ロールで圧縮して溶媒を除去した後、熱風乾燥した。

【0075】得られたシート状高吸水性複合組成物は下記のような特性を持っていた。

【0076】

目付 : 195g/m<sup>2</sup>

SAP量 : 150g/m<sup>2</sup>

剛軟度 : たて ; 20mm

よこ ; 75mm

表面強度 : 5級 (180° ピリングテスト)

なお、得られた高吸水体の保水量を JIS K-7223 に基づいて測定した。その結果、SAP 1g当たり40.2gの保水量を示し、Blankとほぼ同等な数値を示した。

【0077】(実施例4)市販の一般的な超薄型紙オムツをblankとし、このオムツからティッシュを含む吸収体部分を取り除き、代わりに本発明の高吸水性複合組成物を備えた吸収体を組み込んでサンプルを作成し \*

\*た。

【0078】このサンプルに組み込んだ吸収体は、下記の手順で作成された。まず上記の実施例3で得られた複合シートを図22に示す形状および寸法で切り取った。一方、約90g/cm<sup>2</sup>のティッシュ付きパルプマットを準備し、これに家庭用アイロン用のハンドスプレーにより2~3g/cm<sup>2</sup>になるように水滴を吹き付け、その上に、上記の寸法に切り取った吸収体を重ね合わせ、140~150℃のアイロンで加圧プレスした。

【0079】同一のサンプルを5個用意し、各サンプルについて、吸収量、保水量およびリウエットを測定した。吸収量および保水量は、JIS K-7223 に基づいて測定した。またリウエットは、サンプルに生理食塩水120ccを5分間隔で3回注ぎ、1回目、2回目、3回目の各々について、12.5kg/吸収体面積の加圧下でリウエット量を測定することにより行われた。

【0080】上記の試験結果をまとめて下表に示す。なお測定値は、5サンプルの平均値で示す。

【0081】

【表7】

	測定項目	blank	本発明サンプル
吸収体構成	厚み	3.2mm	1.5mm
	全吸収体重量	26.0g/p	17.5g/p
	フラッフパルプ	11.8g/p	6.1g/p
	ティッシュ	4.0g/p	0.5g/p
	SAP	10.2g/p	10.9g/p
吸収体の性能	吸収量	665g	577g
	保水量	420g	425g
	リウエット		
	1回目(120cc)	0.6g	0.4g
	2回目(240cc)	0.8g	0.9g
	3回目(360cc)	3.9g	2.2g

上の表から、本発明の高吸水性複合組成物を用いて構成された吸収体を組み込んだサンプルは、市販のオムツと比較して、重量が約70%、厚みは1/2以下であるにもかかわらず、吸収性能は同等もしくはそれ以上であることが分かる。

【0082】

【発明の効果】以上に説明したように本発明による複合組成物は、水膨潤性固状体を種々の形態、たとえば粉末状、粒子状、ペレット状、シート状もしくは任意の形状の三次元構造物等の形態に成形することが可能であり、その取扱い性を向上させるとともに、利用の範囲を※50

40※拡大する。また特に、大量生産により容易に安価に入手できる粒子状のSAPを利用し、これをマイクロフィブールのネットワーク構造で安定に保持した場合には、粒子状のままで使用することはもちろん、任意の形態の吸収体を容易に構成することが可能になる。とくにシート状に構成した場合には、きわめて大きい吸水容量を有しながら、その厚さを薄くすることができ、幼児用および成人用オムツ、生理用ナプキン等の吸収体製品全体の厚さを極限まで減少させることができる。また複合組成物を、別のシート状支持体に支持させた場合には、優れた吸収性を有するシート材料として、広範な用途に利用可

能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶媒中のマイクロフィブリル濃度と粘度との関係を示すグラフ。

【図2】セルローズからマイクロフィブリルを得る過程を示す説明図。

【図3】混合溶媒中のアセトン濃度とSAPの吸収率との関係を示すグラフ。

【図4】スラリー状の分散液から種々の複合体組成物を形成する概念を示す説明図。

【図5】本発明の第1の実施態様例による複合体組成物の形態を示す断面図で、(a)は粒子状のもの、(b)はフレク状のものを示す。

【図6】本発明の第2の実施態様例による複合体組成物からなるシート材料を示し、(a)は概略的縦断面図、(b)はその顕微鏡写真をスケッチした説明図。

【図7】本発明の第3の実施態様例による複合体組成物からなる他のシート材料を示し、(a)は概略的縦断面図、(b)はその顕微鏡写真をスケッチした説明図。

【図8】本発明の第4の実施態様例による複合体組成物シート材料の概略的縦断面図。

【図9】本発明の第5の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図10】本発明の第6の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図11】本発明の第7の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図12】本発明の第8の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図13】本発明の第9の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図14】本発明の方法にしたがって複合体組成物シート材料を製造する装置の概略的縦断面図。

【図15】図14の装置の変形例を示す概略的縦断面図。

【図16】図14に示した装置に使用される他の塗布装置を示す概略的縦断面図。

【図17】図16の装置に使用された溝付きロールの平

面図。

【図18】図16、図17に示した装置で混合溶媒層が塗布されたシート状支持体の横断面図。

【図19】剛柔性(mm)を測定する方法を示す説明図。

【図20】図19のA-Aに沿った断面図。

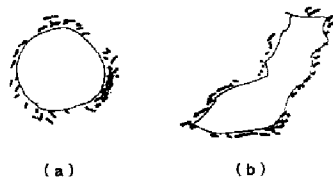
【図21】SAPの結合安定性の判定基準を示すチャート図。

【図22】本発明の実施例4でサンプルに組み込むために用意された複合吸収体シートを示す平面図。

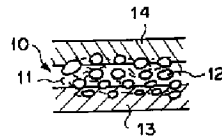
【符号の説明】

- 10 複合体組成物層
- 11 マイクロフィブリル
- 12 SAP粒子
- 13 シート状支持体
- 14 不織布
- 15 結合部
- 16 チャンネル
- 21 液体不透過性シート
- 22 複合体組成物シート材料
- 23 結合部
- 24 チャンネル
- 31～34 タンク
- 35～37 混合器
- 40 成形部
- 41 ベルトコンベア
- 42 ノズル
- 43 ロールプレス
- 44 槽
- 45 浸漬ロール
- 46, 47 ロール
- 46a 溝
- 48 混合溶媒層
- 50 乾燥部
- 51, 52 加熱ロール
- 60 圧縮部
- 61, 62 プレスロール

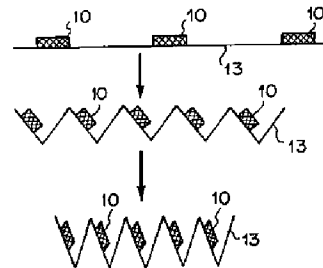
【図5】



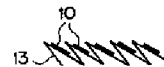
【図8】



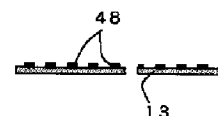
【図9】



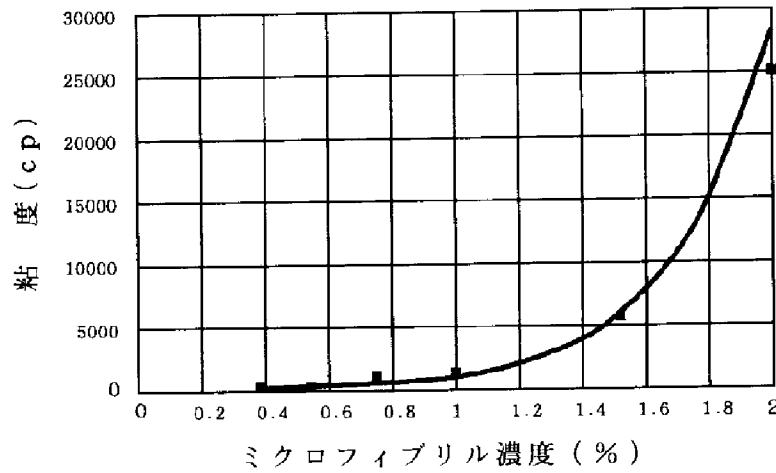
【図10】



【図18】



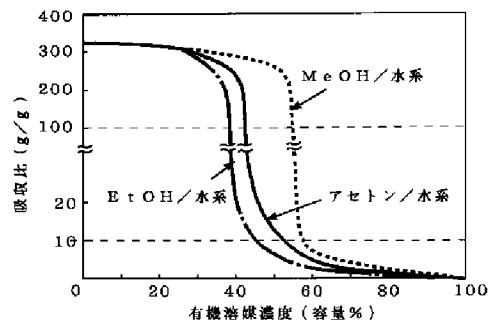
【図1】



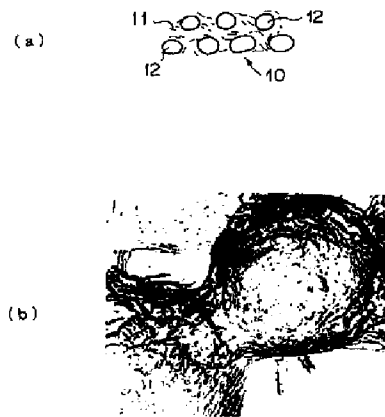
【図2】



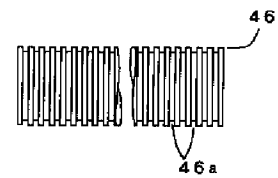
【図3】



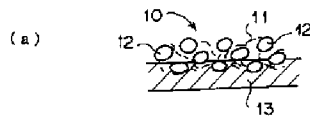
【図6】



【図17】

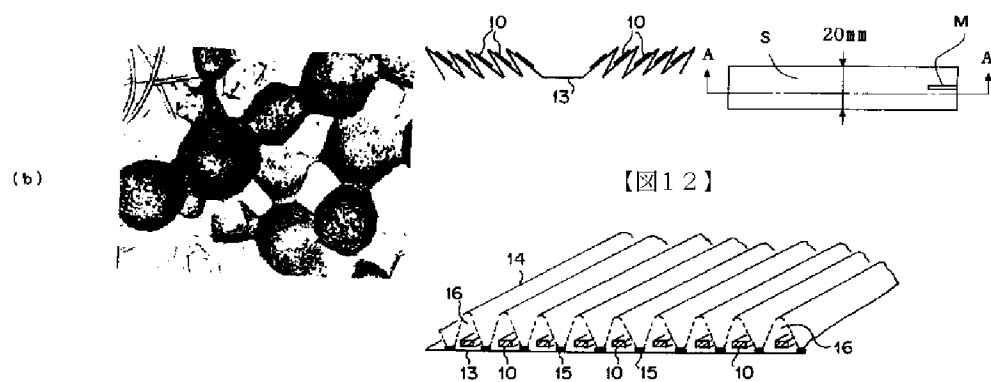


【図7】

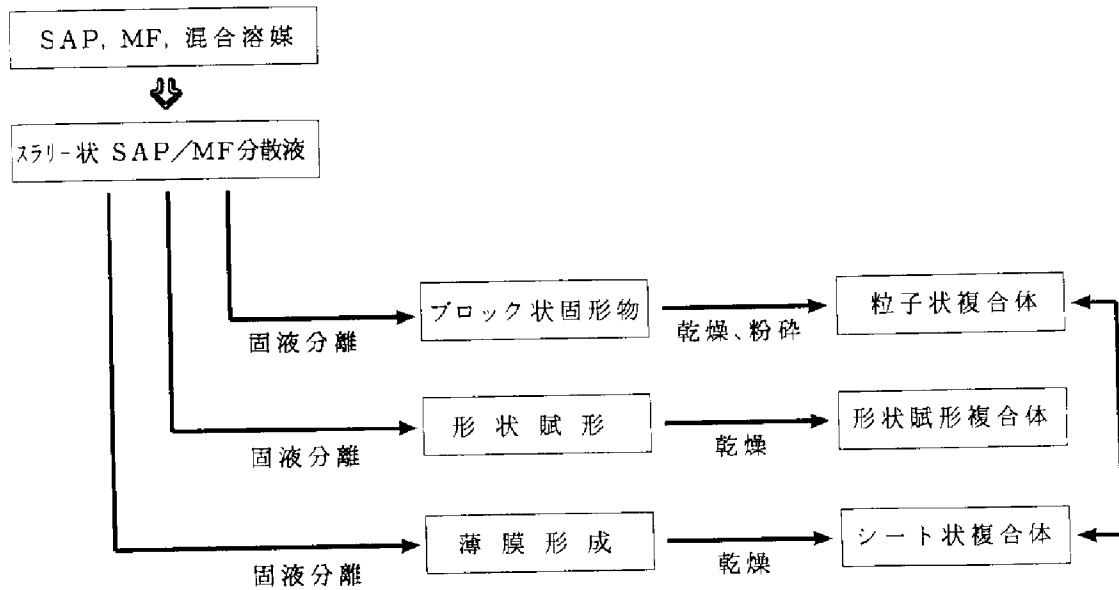


【図11】

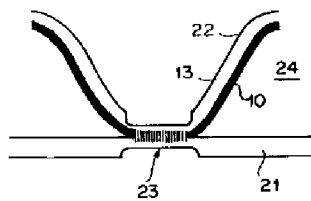
【図19】



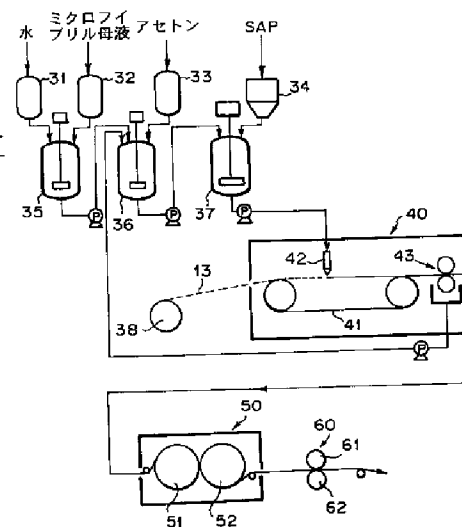
【图4】



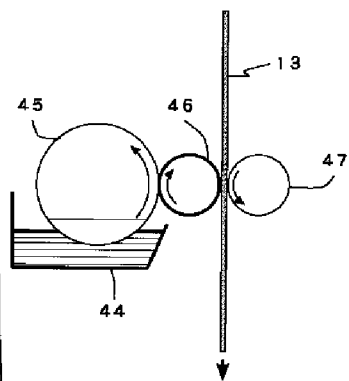
【例 13】








【例 14】



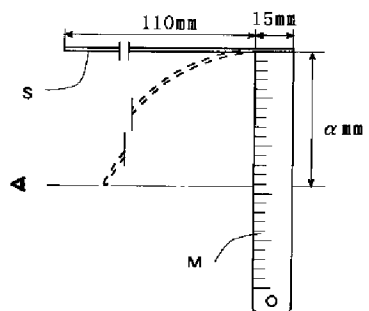
【例 16】



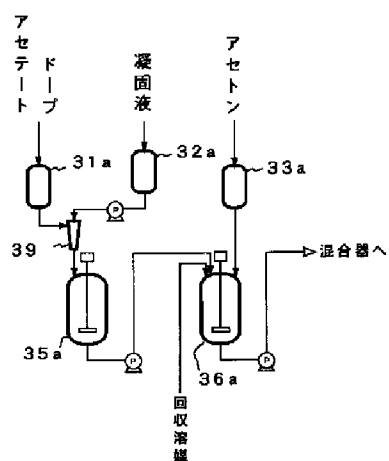
【图 2-1】

判定の基準					
付着状態					
付着回数(回)	80~100	30~60	10~20	5~1	0(付着なし)
グレード	1級	2級	3級	4級	5級

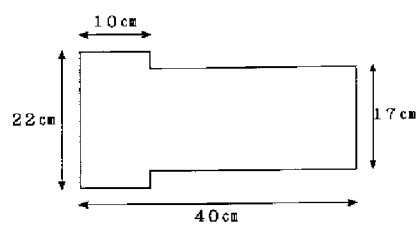
【例20】



【図15】



【図22】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

//(C O 8 L 1/00

101:14)